

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年6月8日 (08.06.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/059666 A1

- (51) 国際特許分類:
C01F 5/02 (2006.01) H01L 23/29 (2006.01)
C08K 9/02 (2006.01) H01L 23/31 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/022051
- (22) 国際公開日: 2005年12月1日 (01.12.2005)
- (25) 国際公開の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-348464 2004年12月1日 (01.12.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): タテ
ホ化学工業株式会社 (TATEHO CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6780239 兵庫県赤穂市加里屋字加藤 974 番地 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
(73) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 清川 敏夫
(KIYOKAWA, Toshio), 山元 香織 (YAMAMOTO, Kaori), 国重 正明 (KUNISHIGE, Masaaki).
- (74) 代理人: 津国 肇 (TSUKUNI, Hajime); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 1 丁目 2 番 1 2 号 S V A X T S ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AF, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PHOSPHORUS-CONTAINING COATED MAGNESIUM OXIDE POWDER, METHOD FOR PRODUCING SAME AND RESIN COMPOSITION CONTAINING SUCH POWDER

(54) 発明の名称: リン含有被覆酸化マグネシウム粉末、その製造方法及びその粉末を含む樹脂組成物

(57) Abstract: Disclosed is a phosphorus-containing coated magnesium oxide powder characterized by having a coating layer composed of a magnesium phosphate compound on at least a part of the surface of a coated magnesium oxide powder which has a surface coating layer composed of a double oxide. This phosphorus-containing coated magnesium oxide powder is further characterized in that the content of the magnesium phosphate compound relative to the coated magnesium oxide powder as a whole is 0.1-10% by mass in terms of phosphorus. Also disclosed is a method for producing a phosphorus-containing coated magnesium oxide powder characterized in that a magnesium phosphate compound is formed on at least a part of the surface of a coated magnesium oxide powder which has a surface coating layer composed of a double oxide by treating the coated magnesium oxide powder with a phosphorus compound and then firing the treated powder at 300°C or higher. Further disclosed is a resin composition containing such a powder.

(57) 要約: 複酸化物よりなる表面被覆層を有する被覆酸化マグネシウム粉末表面の少なくとも一部に、リン酸マグネシウム系化合物よりなる被覆層をさらに有し、かつ、前記被覆酸化マグネシウム粉末に対する前記リン酸マグネシウム系化合物の含有量が、リンに換算して全体の 0.1 ~ 10 質量%であることを特徴とするリン含有被覆酸化マグネシウム粉末、及び、複酸化物の表面被覆層を有する被覆酸化マグネシウム粉末を、リン化合物で処理したのち、300°C 以上で焼成することにより前記被覆酸化マグネシウム粉末の表面の少なくとも一部にリン酸マグネシウム系化合物を形成することを特徴とする、リン含有被覆酸化マグネシウム粉末の製造方法、並びに、その粉末を含有する樹脂組成物である。

明 細 書

リン含有被覆酸化マグネシウム粉末、その製造方法及びその粉末を含む樹脂組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、耐水性に優れたリン含有被覆酸化マグネシウム粉末に関する。より具体的には、本発明は、放熱部材として樹脂等に充填して使用する際に、極めて高い耐水性を有するリン含有被覆酸化マグネシウム粉末、その製造方法及びその粉末を含む樹脂組成物に関する。

背景技術

- [0002] 電子デバイスは、積層体、プリント配線板、多層配線板等の電子部品により構成されている。電子部品には、通常、樹脂組成物がプリプレグ、スペーサ、封止剤、接着性シート等として用いられており、樹脂組成物には、様々な性能又は特性が要求されている。例えば最近では、電子デバイスにおける大容量パワー素子搭載、高密度な実装の傾向が認められ、それに伴い樹脂組成物及びその適用品には、従来よりも更に優れた放熱性、耐水性が要求されている。
- [0003] 一方で、電気、電子、自動車、OA機器などの産業用途に使用される高性能プラスチックは、エンジニアリングプラスチック(エンブラ)と称され、通常、耐熱性が100℃以上で、優れた機械的特性を有するものである。
- [0004] 従来は、光学部品、電気・電子部品、自動車部品の用途においては、アルミダイキャスト、亜鉛ダイキャストに代表される金属が使われてきた。しかし、所定形状への加工コストが高いため、最近では上記のエンブラに代表される熱可塑性樹脂への移行が進んでいる。これらの樹脂には、金属並みの高い剛性、寸法安定性が要求されるため、樹脂に繊維状、板状、粒状などの無機充填材を高い割合で充填して、かかる性能を向上させた成型材料としての樹脂組成物が使用されている。そのため、樹脂組成物には、剛性、寸法安定性の要求に加えて、特に放熱特性の向上が求められている。
- [0005] 半導体封止用の樹脂組成物に用いるフィラーには、従来、二酸化ケイ素(以下、シ

リカという)、酸化アルミニウム(以下、アルミナという)が用いられてきた。しかし、シリカは熱伝導性が低く、シリカをフィラーとして用いた樹脂組成物は、高集積化、高電力化、高速化等による発熱量の増大に対応する放熱が充分ではないため、半導体の安定動作等に問題が生じていた。一方、シリカよりも熱伝導性が高いアルミナをフィラーとして使用する樹脂組成物は、放熱性は改善されるが、アルミナは硬度が高いために、混練機や成型機及び金型の摩耗が激しくなるという製造上の問題点があった。

- [0006] そこで、シリカに比べて熱伝導率が1桁高く、アルミナと同等の熱伝導率を有する酸化マグネシウム(MgO)が半導体封止用樹脂フィラー材料として検討されている。しかし、MgO粉末は、シリカ粉末に比べ、吸湿性が大きい。そのため、半導体の封止用樹脂フィラーとしてMgO粉末を用いた場合、吸湿した水とMgOが水和して、フィラーの体積膨張による樹脂組成物のクラックの発生、熱伝導性の低下等の問題が発生していた。こうして、半導体封止用樹脂フィラーとして用いるMgO粉末に耐水性を付与することが、半導体の長期的な安定動作を保証する上で大きな課題となっていた。
- [0007] この課題を解決するために、例えば、MgO粉末を、 $C_4 \sim C_{30}$ のアルキル基又は $C_4 \sim C_{30}$ のアルケニル基を有する酸性リン酸エステル、例えば、 C_{17} のステアリアルアシッドホスフェートで表面処理し、酸性リン酸エステル化合物被膜を形成することにより得られる高耐酸性及び高耐水性MgO粉末が提案されている(特許文献1)。
- [0008] しかしながら、上記のような酸性リン酸エステルによる表面処理では、耐水性の向上は、例えば、 C_{17} のステアリアル基による撥水性の付与効果であり、MgO粉末自体の耐水性はある程度改善されるものの、未だ十分とはいえない。
- [0009] MgO粉末の耐水性を改善させる別の方法として、アルミニウム(Al)塩又はケイ素(Si)化合物とMgO粉末を混合し、固体分をろ別し、乾燥させて、焼成することにより、MgO粉末の表面を、Al又はSiとMgとの複酸化物を含む被覆層で被覆することの特徴とする被覆MgO粉末の製造方法が提案されている(特許文献2, 3参照)。
- [0010] これらの方法は、単なる表面処理ではなく、Al又はSiをMgO粉末表面で反応させて得られる複酸化物により被覆しているため、得られた被覆MgO粉末の耐水性はかなり改善される。

[0011] ところが、表面を複酸化物で完全に被覆することは困難であるため、MgO粉末表面には複酸化物による被覆が完全ではない領域が残留し、その部分から水和反応が進行するため、近年要求される耐水性水準を満足するには至らない。

[0012] 特許文献1:特開2001-115057号公報

特許文献2:特開2003-34522号公報

特許文献3:特開2003-34523号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0013] 本発明の目的は、上記の課題を解消し、耐水性に優れた被覆MgO粉末及びその製造方法を提供することであり、さらに、この被覆MgO粉末を含む耐水性に優れた樹脂組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者らは、上記目的を達成すべく、種々検討を重ねる中で、MgO粉末表面の複酸化物による被覆の不完全領域を補完して耐水性を向上するために、複酸化物よりなる被覆層上に、さらに、リン酸マグネシウム系化合物による被覆層を形成することを着想した。

[0015] すなわち、本発明によれば、複酸化物よりなる表面被覆層を有する被覆酸化マグネシウム粉末表面の少なくとも一部に、リン酸マグネシウム系化合物よりなる被覆層をさらに有し、かつ、前記被覆酸化マグネシウム粉末に対する前記リン酸マグネシウム系化合物の含有量が、リンに換算して全体の0.1～10質量%であることを特徴とするリン含有被覆酸化マグネシウム粉末が提供される。

[0016] また、本発明によれば、複酸化物の表面被覆層を有する被覆酸化マグネシウム粉末を、リン化合物で処理したのち、300℃以上で焼成することにより、前記被覆酸化マグネシウム粉末表面の少なくとも一部にリン酸マグネシウム系化合物を形成することを特徴とする、リン含有被覆酸化マグネシウム粉末の製造方法も提供される。

発明を実施するための最良の形態

[0017] 本発明のリン含有被覆MgO粉末は、複酸化物による表面被覆層を有する被覆Mg

。O粉末表面の少なくとも一部に、リン酸マグネシウム系化合物による被覆層を有する。

- [0018] 本発明のリン含有被覆MgO粉末の出発原料となる被覆MgO粉末はその表面が複酸化物で被覆されている。このMgO粉末の表面を被覆する複酸化物は、具体的には、アルミニウム、鉄、ケイ素及びチタンからなる群から選択される1以上の元素とマグネシウムとを含むものであることが好ましい。この複酸化物により表面を被覆することにより、MgO粉末の耐水性が大幅に向上する。
- [0019] 複酸化物として、具体的には、フォーステライト(Mg_2SiO_4)、スピネル(Al_2MgO_4)、マグネシウムフェライト(Fe_2MgO_4)、チタン酸マグネシウム(MgTiO_3)などをあげることができる。特に、フォーステライトは好ましいものである。
- [0020] 本発明で用いる複酸化物の含有量、すなわち、1個の粒子に対する表面の複酸化物の割合は、5～50質量%が好ましく、10～40質量%がより好ましい。複酸化物の含有量が上記の範囲にあると、MgO粉末の表面が複酸化物により被覆されて耐水性が大幅に向上し、さらには、充填後の樹脂組成物の熱伝導率も高く、熱伝導性フィラーとして、例えば、放熱部材に適用した際、十分な効果を発揮することができる。
- [0021] この被覆MgO粉末の平均粒径は、 $5 \times 10^{-6} \sim 500 \times 10^{-6} \text{m}$ が好ましく、 $10 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6} \text{m}$ がより好ましい。またBET比表面積は、 $5.0 \times 10^3 \text{m}^2/\text{kg}$ 以下が好ましく、 $1.0 \times 10^3 \text{m}^2/\text{kg}$ 以下がより好ましい。
- [0022] 本発明のリン含有被覆MgO粉末は、上記の複酸化物被覆MgO粉末表面の少なくとも一部に、リン酸マグネシウム系化合物よりなる被覆層をさらに有することを特徴とする。
- [0023] このリン酸マグネシウム系化合物は、後述するように、MgO粉末表面で表面処理剤としてのリン化合物とMgとが反応して生成されるものであり、具体的には、例えば、 Mg_xPyO_z ($x=1\sim3$, $y=2$, $z=6\sim8$)で示されるものが好適である。
- [0024] その場合、フォーステライトなどの複酸化物による被覆MgO粉末表面上に形成されるリン酸マグネシウム系化合物は、Mgの他に、例えば、ケイ素(Si)、アルミニウム(Al)、鉄(Fe)又はチタン(Ti)などを1種もしくは2種以上含んでいる可能性もある。
- [0025] 上記のリン酸マグネシウム系化合物よりなる被覆層により、本発明のリン含有被覆M

gO粉末は、従来の被覆MgO粉末に比べて、より高い耐水性を持たせることができる。十分な耐水性を発現させるためには、被覆MgO粉末に対するリン酸マグネシウム系化合物の占める割合は、リンに換算して、0. 1～10質量%、好ましくは、0. 2～5質量%、さらに好ましくは、0. 2～3質量%である。

- [0026] また、リン酸マグネシウム系化合物よりなる被覆層は、複酸化物被覆MgO粉末表面の少なくとも一部、つまり、複酸化物の被覆層が形成されていないか、あるいは、複酸化物の被覆層が比較的疎である領域に形成されていることが必要であるが、実際には、複酸化物被覆MgO粉末の全表面を覆って形成されていることが好ましい。
- [0027] 本発明の樹脂組成物は、上記のリン含有被覆MgO粉末を樹脂に含有させたものである。使用される樹脂は、特に限定されず、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ポリウレタン樹脂等の熱硬化性樹脂や、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、液晶ポリマー等の熱可塑性樹脂等があげられる。これらのうち、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂が好ましい。また、これらの樹脂には、必要に応じて、硬化剤、硬化促進剤等を配合することができる。
- [0028] エポキシ樹脂としては、ビスフェノールAエポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFエポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエステル系樹脂、グリシジリアミン系樹脂、複素環式エポキシ樹脂等があげられる。
- [0029] フェノール樹脂としては、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂等があげられる。
- [0030] シリコン樹脂としては、ミラブル型シリコンゴム、縮合型液状シリコンゴム、付加型液状シリコンゴム、UV硬化型シリコンゴム等があげられ、付加型液状シリコンゴムが好ましい。また、1液型及び2液型のシリコンゴムのいずれでもよいが、2液型のシリコンゴムが好ましい。

- [0031] これらの樹脂組成物には、上記のリン含有被覆MgO粉末の他に、さらなる充填材を配合することができる。充填材としては、特に限定されるものではなく、例えば、溶融シリカ、結晶シリカ等があげられる。また必要に応じて離型剤、難燃剤、着色剤、低応力付与剤等を適宜配合することができる。
- [0032] 本発明の樹脂組成物は、電気・電子用途、自動車用途をはじめ広範囲な分野で使用する事ができる。電気・電子分野においては、パソコン、携帯電話用コネクタ、光ピックアップ、パワーモジュール向け部品等に使用することができ、また、パワーモジュールなどのような電気・電子分野で開発された技術は、自動車用途においても使用することができる。
- [0033] 具体的には、樹脂組成物を用いた放熱部材として、例えば放熱シート、放熱スペーサもしくは放熱グリース等があげられる。放熱シートは、発熱性電子部品、電子デバイスから発生した熱を除去するための電気絶縁性の熱伝導性シートであり、シリコーンゴムに熱伝導性フィラーを充填して製造され、主として放熱フィン又は金属板に取り付けて用いられる。放熱グリースは、シリコーンゴムの代わりにシリコーンオイルを用いた以外は放熱シートと同じである。放熱スペーサは、発熱性電子部品、電子デバイスから発生した熱を電子機器のケース等に直接伝熱するための、発熱性電子部品、電子デバイスとケースの間のスペースを埋める厚みを有したシリコーン固化物である。
- [0034] 次いで、本発明のリン含有被覆MgO粉末の製造方法について説明する。本発明の製造方法は、まず、表面に複酸化物の被覆層を有する被覆MgO粉末を製造することにより実施される。MgO粉末の表面に複酸化物を形成する化合物を存在させた状態で、高温で溶融することにより、被覆MgO粉末を球状化し、表面に複酸化物の被覆層を有する被覆MgO粉末を製造する。MgO粉末表面に複酸化物を形成する化合物を存在させるには、例えば、それらの化合物をMgO粉末に湿式添加したのち、攪拌混合する方法がある。また、MgO粉末の表面に、複酸化物を形成する化合物を存在させた状態で、被覆材の融点以下の温度で焼成することにより、被覆MgO粉末を製造することも可能である。
- [0035] 複酸化物を形成するために使用される化合物は、アルミニウム化合物、鉄化合物、

ケイ素化合物及びチタン化合物からなる群から選択される1以上の化合物であることが好ましい。化合物の形態は限定されないが、硝酸塩、硫酸塩、塩化物、オキシ硝酸塩、オキシ硫酸塩、オキシ塩化物、水酸化物、酸化物が用いられる。この化合物の具体例としては、ヒュームドシリカ、硝酸アルミニウム、硝酸鉄などをあげることができる。

- [0036] MgO粉末に対するこれらの化合物の配合量は、最終的に得られる被覆MgO粉末の複酸化物の含有量がMgOに対して、5〜50質量%となるように決定することが好ましく、10〜20質量%がより好ましい。
- [0037] MgO粉末の純度は、特に限定されず、用途に応じて決定することが好ましい。例えば、電子部品の絶縁特性を満足するためには、純度90質量%以上であることが好ましく、純度95質量%以上であることがより好ましい。なお、本発明の特性を有するMgO粉末は、公知の方法、例えば、電融法、焼結法等を用いて製造することができる。
- [0038] 次に、このようにして得られた複酸化物被覆MgO粉末に対して、リン化合物による表面処理を行い、その表面にさらにリン酸マグネシウム系化合物による被覆層を形成する。
- [0039] この表面処理に使用するリン化合物としては、リン酸、リン酸塩、酸性リン酸エステルなどをあげることができ、これらは単独で使用しても、また、2種以上を同時に使用してもよい。リン酸塩としては、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸アンモニウムなどがあげられる。また、酸性リン酸エステルとしては、例えば、イソプロピルアシッドホスフェート(PAP)、メチルアシッドホスフェート、エチルアシッドホスフェート、プロピルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、ラウリルアシッドホスフェート、ステアリルアシッドホスフェート、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、オレイルアシッドホスフェートなどがあげられる。中でも、PAPは後述する表面処理工程における熱処理の際に、MgOと反応してリン酸マグネシウム系化合物よりなる耐水性に優れた被覆層を容易に形成するという点、並びに、炭素数が少ないため焼成時に有機分の残留が少ないという点で好ましい。
- [0040] 上記の表面処理工程におけるリン化合物の添加量は、被覆MgO粉末の表面に生成するリン酸マグネシウム系化合物被覆層の耐水性を向上させるという観点から、被

覆MgO粉末に対するリン酸マグネシウム系化合物の含有量が、リンに換算して全体の0.1～10質量%の範囲とすることが好ましく、より好ましくは、0.2～5質量%、さらに好ましくは、0.2～3質量%である。

[0041] 本発明の製造方法におけるリン化合物による表面処理は、被覆MgO粉末に所定量のリン化合物を添加し、例えば、5～60分間攪拌後、300℃以上の温度で、0.5～5時間焼成することにより実施される。焼成温度が低いと、例えばリン化合物としてPAPを使用した場合には、有機分が残留し、リン酸マグネシウム系化合物による被覆層が生成しにくくなる。また、焼成温度が高いと、得られた被覆層の耐水性が低下する。好ましい焼成温度は、300～900℃であり、さらに好ましい焼成温度は、500～700℃である。

[0042] この表面処理における焼成工程により、被覆MgO粉末の表面に付着したリン化合物が、MgO粉末表面の、特に複酸化物被覆層が形成されていないか、もしくは、複酸化物被覆層が非常に疎である領域のMgOと反応して、耐水性に優れたリン酸マグネシウム系化合物よりなる被覆層となる。

[0043] このリン酸マグネシウム系化合物よりなる被覆層は、被覆MgO粉末の複酸化物よりなる被覆層の耐水性と相乗的に作用して、複酸化物被覆層単独で形成されたものに比べて、MgO粉末の耐水性を向上させることができる。また、さらに、このリン含有被覆MgO粉末を充填した樹脂組成物の耐水性も飛躍的に向上することができ、各種放熱部材を形成する上で非常に有用である。

実施例

[0044] 本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0045] 1. リン含有被覆MgO粉末

合成例1

結晶子径が 58.3×10^{-9} mの単結晶の集合体であるMgO粉末(タテホ化学工業株式会社製KMAO-H)を、衝撃式粉碎機を用いて、粒径 100×10^{-6} m以下に粉碎した。ヒュームドシリカ(純度99.9質量%以上、比表面積 $200 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$)を、MgOに対して混合比が10質量%になるように湿式添加し、400～500rpmで10分間攪

拌混合した。攪拌混合後、ろ過、脱水して得られたケーキを、乾燥機を用いて、130℃で一晩乾燥した。乾燥したケーキをサンプルミルで解砕して、原料のMgO粉末と同程度の粒径に調整し、シリカを表面に存在させたMgO粉末を得た。この粉末を、LPGと酸素との燃焼により形成された高温火炎中に供給し、熔融・球状化処理を行い、フォーステライト(Mg_2SiO_4)で被覆された球状被覆MgO粉末を得た。

[0046] 合成例2

合成例1において、熔融・球状化処理に代えて、空气中、1400℃で1時間焼成したのち、再度サンプルミルにて解砕して原料のMgO粉末と同程度の粒径に調整し、フォーステライト(Mg_2SiO_4)で被覆した被覆MgO粉末を得た。

[0047] 実施例1

合成例2で調製した粉末をヘンシェルミキサーに入れ、PAPを粉末に対して5質量%添加し、10分間攪拌処理した後、500℃で1時間焼成し、PAP処理した被覆MgO粉末を得た。この粉末のX線回折パターンを粉末X線回折法により測定したところ、リン酸マグネシウム系化合物よりなる被覆層の組成は、 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ であった。さらに、下記に示す方法で耐水性試験を実施し、結果を表1に示した。

[0048] 耐水性試験

まず、試料のIg-loss (A)を測定する。次いで、試料5gと水100mlを入れた密閉容器を、所定温度の乾燥機中に所定時間静置した後、試料のIg-loss (B)を測定する。Ig-lossの増加分 ($\Delta \text{Ig-loss} = \text{B} - \text{A}$)を算出する。なお、温度及び静置時間は、95℃で120時間とした。

[0049] 実施例2～4

PAPの添加量を種々に変えたことを除いては、実施例1と同様にしてリン含有被覆MgO粉末を調製し、同様の耐水性試験を実施して結果を表1に示した。

[0050] 実施例5～8、比較例1

PAP添加後の焼成温度を種々に変えたことを除いては、上記実施例1と同様にリン含有被覆MgO粉末を調製し、同様の耐水性試験を実施して結果を表1に示した。

[0051] 実施例9

合成例1で作製した粉末を使用したことを除いては、実施例1と同様にしてPAP処理した球状被覆MgO粉末を得、同様に耐水性試験を実施して結果を表1に示した。

[0052] 実施例10～12

添加するリン化合物を、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート(城北化学工業株式会社製、JP508)、オレイルアシッドホスフェート(城北化学工業株式会社製、JP518O)及びリン酸に変えたことを除いては、実施例1と同様にして被覆MgO粉末を得、同様に耐水性試験を実施して結果を表1に示した。

[0053] 比較例2

合成例1で作製した被覆球状MgO粉末を、リン化合物処理をせずにそのまま使用し、実施例1と同様の耐水性試験を行い、結果を表1に示した。

[0054] 比較例3

合成例2で作製した被覆MgO粉末を、リン化合物処理をせずにそのまま使用し、実施例1と同様の耐水性試験を行い、結果を表1に示した。

[0055] 比較例4

結晶子径が 58.3×10^{-9} mの単結晶の集合体であるMgO粉末(タテホ化学工業株式会社製KMAO-H)を、衝撃式粉碎機を用いて、粒径 100×10^{-6} m以下に粉碎した。このMgO粉末をヘンシェルミキサーに入れ、PAPを5質量%添加し、10分間攪拌処理した後、500℃で1時間焼成しPAP処理したMgO粉末を得た。上記実施例1と同様にこの粉末の耐水性を評価し、結果を表1に示した。

[0056] 比較例5

結晶子径が 58.3×10^{-9} mの単結晶集合体であるMgO粉末(タテホ化学工業株式会社製、KMAO-H)を、衝撃式粉碎機を用いて、粒径 100×10^{-6} m以下に粉碎した。このMgO粉末をヘンシェルミキサーに入れ、オレイルアシッドホスフェート(城北化学工業株式会社製、JP518O)を1質量%添加し、10分間攪拌混合した後、120℃で乾燥し、オレイルアシッドホスフェート処理したMgO粉末を得た。上記実施例1と同様にこの粉末の耐水性を評価し、結果を表1に示した。

[0057]

	リン含有MgO粉末					耐水性評価試験 95℃×120hrs (質量%)	
	複酸化物	リン酸マグネシウム 系化合物組成	リン含有量 (質量%)	製造方法			
				リン化合物	添加量 (質量%)		焼成温度 (℃)
実施例 1	Mg ₂ SiO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇	0.86	PAP	5	500	0.77
実施例 2	Mg ₂ SiO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇	0.17	PAP	1	500	9.55
実施例 3	Mg ₂ SiO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇	0.51	PAP	3	500	2.00
実施例 4	Mg ₂ SiO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇	1.65	PAP	10	500	2.25
実施例 5	Mg ₂ SiO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇	0.86	PAP	5	400	1.02
実施例 6	Mg ₂ SiO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇	0.80	PAP	5	300	1.96
実施例 7	Mg ₂ SiO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇	0.87	PAP	5	600	1.62
実施例 8	Mg ₂ SiO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇	0.85	PAP	5	700	9.75
実施例 9	Mg ₂ SiO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇	0.84	PAP	5	500	0.88
実施例 10	Mg ₂ SiO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇	0.83	JP508	7.5	500	0.82
実施例 11	Mg ₂ SiO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇	0.84	JP5180	13.5	500	0.78
実施例 12	Mg ₂ SiO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇	1.16	H ₃ PO ₄	5	500	1.42
比較例 1	Mg ₂ SiO ₄	—	0.83	PAP	5	120	19.63
比較例 2	Mg ₂ SiO ₄	—	—	—	—	—	16.31
比較例 3	Mg ₂ SiO ₄	—	—	—	—	—	24.95
比較例 4	—	Mg ₂ P ₂ O ₇	0.85	PAP	5	500	28.72
比較例 5	—	—	0.07	JP5180	1	120	14.00

[0058] 上記の結果から以下のことが明らかになった。

- 1) 本発明のリン酸マグネシウム系化合物で被覆された複酸化物MgO粉末(実施例1~12)は、リン酸マグネシウム系化合物で被覆されていない複酸化物MgO粉末

(比較例2, 3)と比べて、耐水性に優れており、95℃×120時間の過酷な環境における耐水性も大幅に向上する。

- [0059] 2) PAP処理後の焼成温度が300℃を下回ると(比較例1)、耐水性に優れた被覆層が形成されず、MgO粉末の耐水性が低下する。
- [0060] 3) 複酸化物層が形成されていないMgO粉末をリン化合物で処理した後、300℃以上で焼成して得られたもの(比較例4)は、表面にリン酸マグネシウム系化合物の被覆層が形成されているものの、その耐水性は著しく低い。また、同じく複酸化物層が形成されていないMgO粉末をリン化合物で処理した後、120℃と低い温度で焼成して得られたもの(比較例5)は、表面にリン酸マグネシウム系化合物は生成せず、耐水性も低い。これらの結果から、被覆MgO粉末の複酸化物層とリン酸マグネシウム系化合物被覆層の相乗効果により、本発明のリン含有被覆MgO粉末の良好な耐水性が得られることが確認された。
- [0061] 4) 表1に示した本発明のリン含有被覆MgO粉末の耐水性評価試験におけるIg-Ioss増加量の良好な範囲は、10質量%以下であり、好ましくは、5質量%以下である。
- [0062] 以上詳細に説明したように、本発明のリン含有被覆MgO粉末は、被覆MgO粉末をリン化合物により表面処理した後、300℃以上で焼成することにより、表面にリン酸マグネシウム系化合物よりなる被覆層が形成されるため、非常に優れた耐水性を有する。さらに、このリン含有被覆MgO粉末を樹脂に充填して得られる樹脂組成物およびその成型体よりなる放熱部材も、優れた耐水性を有し、近年の厳しい耐水性条件を克服することができるため、各種エンジニアリングプラスチック分野等において、その工業的価値は極めて高い。

請求の範囲

- [1] 複酸化物よりなる表面被覆層を有する被覆酸化マグネシウム粉末表面の少なくとも一部に、リン酸マグネシウム系化合物よりなる被覆層をさらに有し、かつ、前記被覆酸化マグネシウム粉末に対する前記リン酸マグネシウム系化合物の含有量が、リンに換算して全体の0.1～10質量%であることを特徴とする、リン含有被覆酸化マグネシウム粉末。
- [2] 前記リン酸マグネシウム系化合物が、 Mg_xPyO_z ($x=1\sim3$, $y=2$, $z=6\sim8$) で示される、請求項1記載のリン含有被覆酸化マグネシウム粉末。
- [3] 前記複酸化物が、アルミニウム、鉄、ケイ素及びチタンからなる群から選択される1以上の元素とマグネシウムとを含む、請求項1又は2記載のリン含有被覆酸化マグネシウム粉末。
- [4] 請求項1～3のいずれか1項記載のリン含有被覆酸化マグネシウム粉末を樹脂に含有させてなる樹脂組成物。
- [5] 前記樹脂が熱硬化性樹脂である、請求項4記載の樹脂組成物。
- [6] 前記熱硬化性樹脂が、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ポリウレタン樹脂、又はシリコン樹脂である、請求項5記載の樹脂組成物。
- [7] 前記樹脂が熱可塑性樹脂である、請求項4記載の樹脂組成物。
- [8] 前記熱可塑性樹脂が、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、フッ素樹脂又は液晶ポリマーである、請求項7記載の樹脂組成物。
- [9] 請求項4～8のいずれか1項記載の樹脂組成物を用いた放熱部材。
- [10] 複酸化物の表面被覆層を有する被覆酸化マグネシウム粉末を、リン化合物で処理したのち、300℃以上で焼成することにより、前記被覆酸化マグネシウム粉末表面の少なくとも一部にリン酸マグネシウム系化合物を形成することを特徴とする、リン含有被覆酸化マグネシウム粉末の製造方法。
- [11] 前記リン化合物が、リン酸、リン酸塩及び酸性リン酸エステルからなる群から選択さ

れる1種以上の化合物である、請求項10記載の製造方法。

- [12] 前記酸性リン酸エステルが、イソプロピルアシッドホスフェート、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、オレイルアシッドホスフェート、メチルアシッドホスフェート、エチルアシッドホスフェート、プロピルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、ラウリルアシッドホスフェート、及びステアリルアシッドホスフェートからなる群から選択される1種以上のエステルである、請求項11記載の製造方法。
- [13] 前記リン化合物を、前記被覆酸化マグネシウム粉末に対する前記リン酸マグネシウム系化合物の含有量がリンに換算して全体の0.1～10質量%となるように添加した、請求項10～12のいずれか1項記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/022051

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

CO1F5/02 (2006.01), CO8K9/02 (2006.01), CO8L101/00 (2006.01), H01L23/29 (2006.01), H01L23/31 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

CO1F5/02 (2006.01), CO8K9/02 (2006.01), CO8L101/00 (2006.01), H01L23/29 (2006.01), H01L23/31 (2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-27177 A (Tateho Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 29 January, 2004 (29.01.04), Claims; examples (Family: none)	1-13
A	JP 2003-34523 A (Tateho Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 07 February, 2003 (07.02.03), Claims; examples (Family: none)	1-13
A	JP 2001-115057 A (Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.), 24 April, 2001 (24.04.01), Claims; examples & WO 2001/010958 A1	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 February, 2006 (20.02.06)

Date of mailing of the international search report
28 February, 2006 (28.02.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/022051

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 1-320219 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 26 December, 1989 (26.12.89), Claims; page 3, lower left column, lines 5 to 18 (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01F5/02(2006.01), C08K9/02(2006.01), C08L101/00(2006.01), H01L23/29(2006.01), H01L23/31(2006.01)										
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01F5/02(2006.01), C08K9/02(2006.01), C08L101/00(2006.01), H01L23/29(2006.01), H01L23/31(2006.01)										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="1"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2006年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2006年	日本国実用新案登録公報	1996-2006年	日本国登録実用新案公報	1994-2006年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2006年									
日本国実用新案登録公報	1996-2006年									
日本国登録実用新案公報	1994-2006年									
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号								
A	JP 2004-27177 A (タテホ化学工業株式会社) 2004.01.29, 特許請求の範囲, 実施例(ファミリーなし)	1-13								
A	JP 2003-34523 A (タテホ化学工業株式会社) 2003.02.07, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-13								
A	JP 2001-115057 A (協和化学工業株式会社) 2001.04.24, 特許請求の範囲, 実施例 & WO 2001/010958 A1	1-13								
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。										
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 20.02.2006	国際調査報告の発送日 28.02.2006									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 大工原 大二 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 9343								

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 1-320219 A (日本化学工業株式会社) 1989. 12. 26, 特許請求の範囲, 第 3 頁左下欄第 5-18 行 (ファミリーなし)	1-13